

524079

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

08 FEB 2005

(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

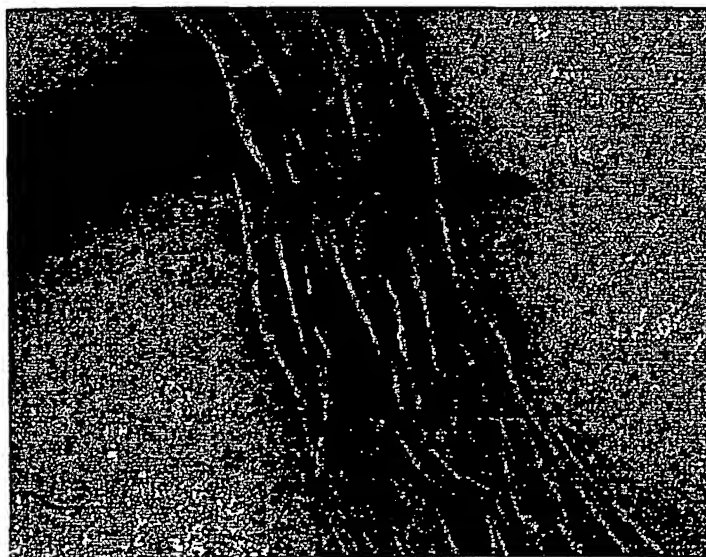
(10) 国際公開番号
WO 2004/014965 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 20/58, 2/44, C08G 61/12 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010068 (72) 発明者: 君塚 信夫 (KIMIZUKA, Nobuo) [JP/JP]; 〒813-0016 福岡県 福岡市東区香椎浜 4 丁目 1-11-701 Fukuoka (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加川 和宏 (KAGAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市中央 1 丁目 4-1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 中嶋 琢也 (NAKASHIMA, Takuya) [JP/JP]; 〒812-0053 福岡県 福岡市東区箱崎 4 丁目 13-11-502 Fukuoka (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-231958 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002) JP
特願2003-013943 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区南青山 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都 新宿区神楽坂 6 丁目 67 神楽坂 FN ビル 5F Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: MOLECULE ALIGNMENT POLYMER GEL AND MOLECULE ALIGNMENT POLYMER CAST FILM HAVING SELF-ORGANIZING AMPHIPHILIC COMPOUND AS TEMPLATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 自己組織性を有する両親媒性化合物をテンプレートとした分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャストフィルム、並びにそれらの製造方法



500 nm

BEST AVAILABLE COPY

(57) Abstract: A molecule alignment polymer gel and a molecule alignment polymer film produced by the self-organization of a self-organizing amphiphilic compound with a monomer interacting with this amphiphilic compound followed by the polymerization of the monomer; and a process for producing the same.

[続葉有]

WO 2004/014965 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用を有するモノマーとを自己組織化させた後、前記モノマーを重合してなる分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性キャストフィルム、並びにそれらの製造方法。

明細書

自己組織性を有する両親媒性化合物をテンプレートとした分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャストフィルム、並びにそれらの製造方法

5 技術分野

本発明は、自己組織性を有する両親媒性化合物をテンプレートとして用いた分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャストフィルム、並びにそれらの製造方法に関し、特に優れた機械的強度及び分子配向性を有するとともに、高い電気伝導性を有する分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャスト

10 フィルム、並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

ポリマーゲルに代表されるソフトマテリアルは、独特な電気特性、形状特性（相転移等）、及び柔軟性等を有する新規な材料として開発が進められ、中でも、電気
15 化学的に駆動制御可能なゲルアクチュエータ用材料への応用が近年注目を集めている。このような観点から、ポリマーゲルに優れた導電性を付与することが望まれているが、従来のポリマーを用いる方法では導電性の向上に技術的に限界がある。そこでポリマーゲルの有する組織構造、すなわち分子配向性をナノレベル、特に分子レベルで制御することが要求される。

20 ポリマーに分子配向性を付与する方法として、特開平7-105718号は、テンプレートとして機能する高分子電解質とモノマーとを結合させてテンプレート錯体を形成した後、オキシダントにより前記モノマーを酸化重合させて高分子電解質と伝導性ポリマーとからなる分子錯体を形成する方法を開示している。しかしながらこの方法では、ポリマーの分子配向はテンプレートとして機能する高分子電解質の構造によって決まるため、ポリマーの分子配向をナノレベル、特に分子レベル
25 でコントロールできない。

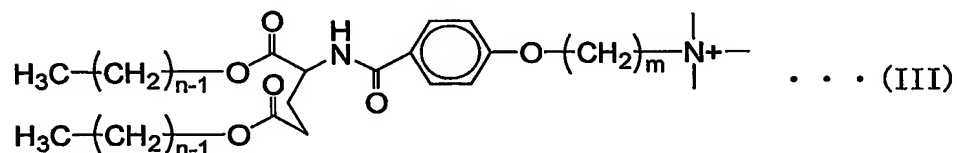
一方、低分子化合物の自己組織化により分子レベルの自己組織体に配向性を付与する試みもなされている。この方法では、低分子化合物の分子構造や、低分子化合物が自己組織化する際の温度及び溶媒の種類等として最適なものを選択する

ことにより、分子レベルの自己組織体の構造や物性をナノレベル、特に分子レベルで精密に制御できる可能性がある。

- 特開2002-85957号は、カチオン性の両親媒性化合物と、それと相互作用するアニオン性の化合物とを自己組織化させることにより、温度に応答して相転移を行う分子配向性ハイドロゲルを形成する方法を開示している。しかしながら、この方法では、ハイドロゲルにおける各分子は重合していないため、十分な機械的強度を得ることができない。

- また薄型表示素子用材料等への応用の観点から、上述した低分子化合物の自己組織化による分子配向性に優れたキャストポリマーフィルムの開発が進められている。特開平2-238029号は、ラジカル重合性モノマーと、二分子膜形成能を有する合成脂質とを混合した分散液を基板上にキャストニングし、乾燥させて積層フィルムを形成し、その積層フィルム中のモノマーを重合させた後、合成脂質を抽出することにより、優れた分子配向性及び機械的強度を有するキャストポリマーフィルムを得る方法を開示している。

- 15 この合成脂質は、例えば下記式(III)：



- により表される構造を有する。この合成脂質を含むキャストポリマーフィルムは多層二分子膜ラメラ構造を有するが、その層間に進入したラジカル重合性モノマー（例えば、 $\text{CH}_2=\text{CRCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COC}=\text{CRH}_2$ ($n=2\sim 20$) により表される。）が酸化還元活性を示す π 共役構造を有していないため、優れた電気伝導性を発揮しないと考えられる。

発明の目的

- 25 従って本発明の目的は、優れた機械的強度及び分子配向性を有するとともに、高い電気伝導性を有する分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャストフィルム、並びにそれらの製造方法を提供することである。

発明の開示

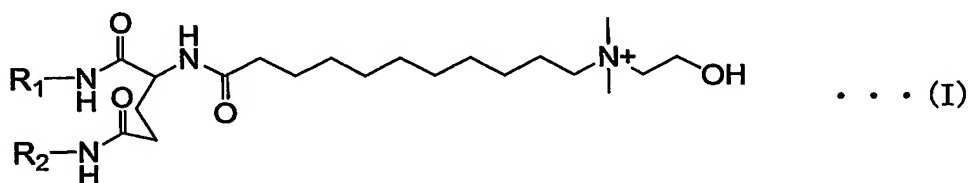
上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、疎水部と親水部とを含む両親媒性化合物は自己組織化することによりファイバー構造に成長してゲル状の分子レベルの自己組織体を形成することに着目し、両親媒性化合物及びそれと相互作用するモノマーから分子レベルの自己組織体を形成した後、前記モノマーを重合すると、優れた分子配向性及び機械的強度を有するとともに高い電気伝導性を有するポリマーゲル及びキャストポリマーフィルムが得られることを発見し、本発明に想到した。

- すなわち、本発明の分子配向性ポリマーゲルは、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、モノマーを重合してなることを特徴とする。

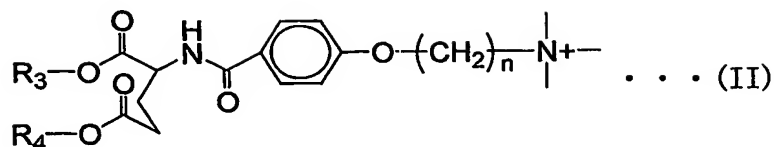
本発明の第一の態様による分子配向性ポリマーキャストフィルムは、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとの溶液をキャストした後、前記モノマーを重合してなることを特徴とする。

また本発明の第二の態様による分子配向性ポリマーキャストフィルムは、両親媒性化合物の溶液を電極上にキャストした後、チオフエン及び／又はチオフエン誘導体であるモノマーの溶液中で前記電極に通電することにより、前記モノマーを電解重合してなることを特徴とする。

- 上記分子配向性ポリマーゲル及びキャストポリマーフィルムにおいて、両親媒性化合物は炭素数20以下の直鎖又は分岐型アルキル基を有するカチオンであるのが好ましい。また前記カチオンは、下記一般式(I)：



- (ただし、 R_1 及び R_2 は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良い。) により表されるものか、下記一般式(II)：



(ただし、 R_3 及び R_4 は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良く、 n は2～12の整数を示す。)により表されるものである
 5 のがより好ましい。特に前記モノマーがスルホン酸基含有モノマーのようなアニオン性モノマーの場合、前記両親媒性化合物の直鎖型又は分岐型アルキル基の炭素数は10以下であるのが好ましい。

上記モノマーとして、チオフエン及び／又はチオフエン誘導体、ピロール及び／又はピロール誘導体、又は前記チオフエン誘導体及び前記ピロール誘導体以外
 10 のアニオン性モノマーが好ましい。チオフエン誘導体としては、3-チオフエンカルボン酸、3-チオフエン酢酸、3-チオフエンエタノール、3,4-エチレンジオキシチオフエン及びビスチオフエンからなる群から選ばれた少なくとも1種であるのが好ましい。ピロール誘導体としては3-ピロールカルボン酸、3-ピロール酢酸等が好ましい。またアニオン性モノマーとしては、スルホン酸基を有するモノマー (例
 15 えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) や、3-チオフエンカルボン酸、3-チオフエン酢酸等が好ましい。以上の通り、3-チオフエンカルボン酸はチオフエン誘導体でありながらアニオン性モノマーとしても使用可能である。

本発明の分子配向性ポリマーゲルの製造方法は、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを混合し、両親媒性化
 20 合物及びモノマーを自己組織化させた後、モノマーを重合することを特徴とする。

本発明の第一の態様による分子配向性ポリマーキャストフィルムの製造方法は、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとの溶液を調製し、前記溶液をキャストした後、モノマーを重合することを特徴とする。

25 本発明の第二の態様による分子配向性ポリマーキャストフィルムの製造方法は、両親媒性化合物の溶液を電極上にキャストした後乾燥してフィルムとし、前記電極上のフィルムをモノマー溶液に浸漬し、前記電極に通電することにより、

前記モノマーを電解重合することを特徴とする。

いずれの場合も、モノマーの重合反応は、両親媒性化合物とモノマーとの分子レベルの自己組織体の相転移温度未満の温度で行うのが好ましい。

5 図面の簡単な説明

図1は実施例1の分子レベルの自己組織体の¹H-NMRスペクトルを示すグラフであり、

図2は実施例1の分子レベルの自己組織体の透過型電子顕微鏡写真であり、

図3は実施例1の分子配向性ポリマーゲルの¹H-NMRスペクトルを示すグラフ

10 フであり、

図4は実施例1の分子配向性ポリマーゲルの透過型電子顕微鏡写真であり、

図5は実施例2の分子配向性ポリマーキャストフィルム断面の走査型電子顕微鏡写真であり、

図6は実施例3のキャストポリマーフィルムの走査型電子顕微鏡写真であり、

15 図7は実施例3のキャストポリマーフィルムの走査型電子顕微鏡写真であり、

図8はITO膜上に形成した実施例3のキャストポリマーフィルムのサイクリックボルタンメトリー（CV）曲線を示すグラフであり、

図9は実施例4の分子配向性ポリマーキャストフィルムの走査型電子顕微鏡写真であり、

20 図10はITO膜上に形成した実施例4の分子配向性ポリマーキャストフィルムのCV曲線を示すグラフである。

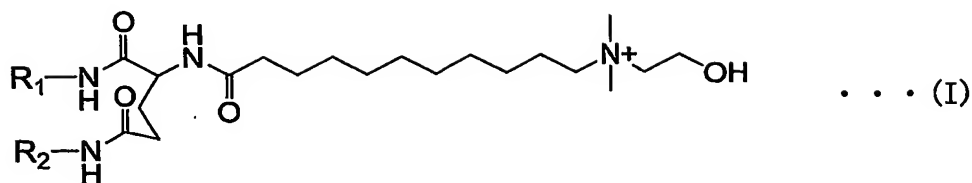
発明を実施するための最良の形態

[1] 分子配向性ポリマーゲル

25 (1) 組成

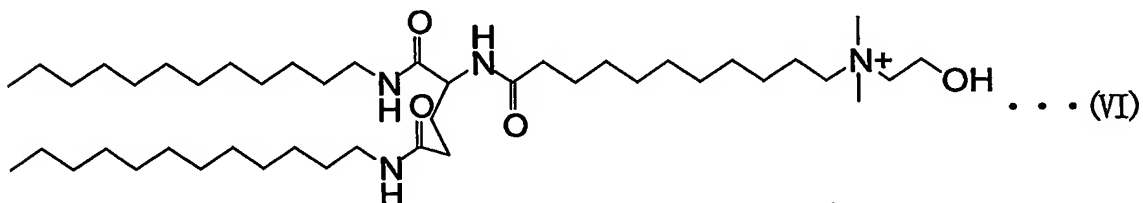
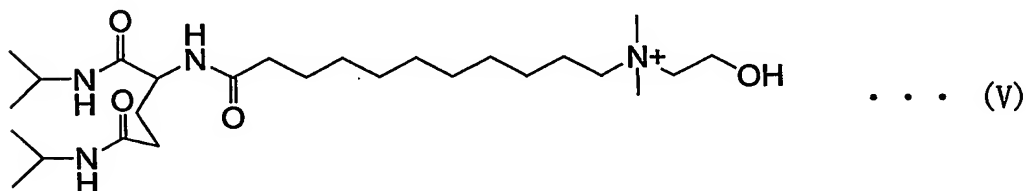
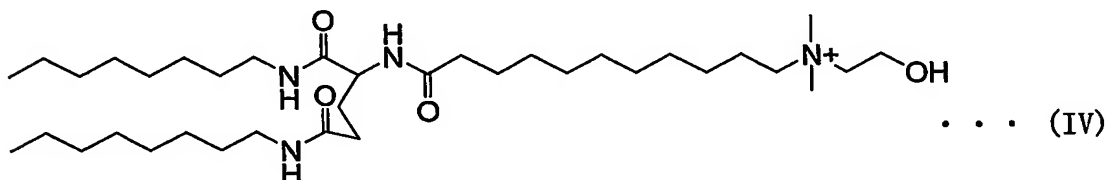
(A) 両親媒性化合物

本発明に用いる両親媒性化合物は疎水部と親水部とからなる。両親媒性化合物は、疎水部に炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであるのが好ましく、下記一般式(I)により表されるものがより好ましい。



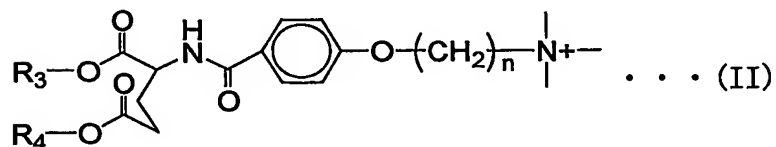
カチオン性の両親媒性化合物の好ましい具体例として、下記式(IV)～(VI)に示すものが挙げられるが、本発明に用いるカチオン性の両親媒性化合物はこれらに

5 限定されるものではない。



10

本発明に用いる両親媒性化合物は下記一般式(II)：



(ただし、 R_3 及び R_4 は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一
15 でも異なっても良く、 n は2～12の整数を示す。)により表されるものであ

っても良い。下記一般式(II)において、 n は4～10程度であるのがより好ましい。

(B) モノマー

上記両親媒性化合物と相互作用して分子レベルの自己組織体を形成するモノマーは、その重合により得られる分子配向性ポリマーがファイバー構造を有する(沈殿しない)ものでなければならない。そのため、上記モノマーとして、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体、又は前記チオフェン誘導体以外のアニオン性モノマーを使用するのが好ましい。

(i) アニオン性モノマー

本発明に使用するアニオン性モノマーとしてはスルホン酸基を有するアニオン性モノマーが好ましく、特に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸がより好ましい。その他に、3-チオフェンカルボン酸、3-チオフェン酢酸等もアニオン性モノマーとして使用可能である。

(ii) チオフェン及びその誘導体

本発明に使用するチオフェン及びその誘導体としては、チオフェン、3-チオフェンカルボン酸、3-チオフェン酢酸、3-チオフェンエタノール、3,4-エチレンジオキシチオフェン及びビスチオフェン等が挙げられる。これらのチオフェン及びその誘導体は単独で用いても数種類併用しても良い。チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を用いると、得られる分子配向性ポリマーゲルは優れた電気伝導性を有する。上記の通り、3-チオフェンカルボン酸はアニオン性モノマーとしても使用可能である。

(2) 分子配向性ポリマーゲルの特性

本発明の分子配向性ポリマーゲルは、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、モノマーを重合することにより得ることができる。本発明の好ましい両親媒性化合物は、少なくとも2本の疎水性基を有するため、分子間に疎水性相互作用が働き、分子全体で配向性をもって集合しやすくなるとともに、3つのアミド基を有するため、アミド基間の水素結合を介して両親媒性化合物の会合体が互いに相互作用して網目構造を形成しやすい。また本発明の好ましい両親媒性化合物はカチオンであり、好ましいモノマーはアニオンであるため、両者の間に静電的引力が働き、モノマ

一は両親媒性化合物と相互作用することにより配向性をもって集合する。この状態でモノマーを重合することにより、従来分子配向性を持たない又は分子配向性が著しく低いポリマーにも、分子配向性を付与することが可能となる。

5 本発明の分子配向性ポリマーゲルは、モノマーが重合しているため、高い機械的強度を有する。また分子配向性ポリマーゲルは、両親媒性化合物とモノマーとの分子レベルの自己組織体の相転移温度において、可逆なゲル→ゾル相転移を行う。よって本発明のポリマーゲルは、構成分子の化学構造（分子配向性）やポリマーゲルの形状特性（相転移等）を通じて、その構造や物性をナノレベル、特に分子レベルで制御することが可能となる。

10 モノマーとしてチオフェン及び／又はチオフェン誘導体を用いると、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体の優れた酸化還元活性のために、得られる分子配向性ポリマーゲルも優れた電気伝導性を有する。

モノマーとしてスルホン酸基含有モノマーを用いる場合、両親媒性化合物の直鎖型又は分岐型アルキル基の炭素数が10超であると、両親媒性化合物とスルホン酸基含有モノマーとの自己組織化の際にファイバー構造を有する分子レベルの自己組織体とはならず、凝集及び沈殿するおそれがある。そのため、スルホン酸基含有モノマーは炭素数が10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有する両親媒性化合物と組合せるのが好ましい。これに対して、モノマーとしてチオフェン及び／又はその誘導体を用いる場合、両親媒性化合物の直鎖型又は分岐型アルキル基の炭素数は20以下であればよく、10以下に限定されない。

15 20

[2] 分子配向性ポリマーキャストフィルム

分子配向性ポリマーキャストフィルムは、両親媒性化合物及びそれと相互作用するモノマーの溶液をキャストイングする以外、分子配向性ポリマーゲルと同じである。キャストポリマーフィルムの厚さは特に限定されないが、例えば電導性アクチュエータの用途では100～1000 μm であるのが好ましい。

25

[3] 分子配向性ポリマーゲルの製造方法

自己組織性を有する両親媒性化合物と、それと相互作用するモノマーとを水又は有機溶媒中で混合し、両親媒性化合物及びモノマーを自己組織化させた後、モノマーを重合する。有機溶媒としてはクロロホルム、トルエン、シクロヘキサン、

クロロシクロヘキサン、アセトニトリル等が好ましい。モノマーを重合する方法は特に制限なく、開始剤を使用する重合方法、紫外線等を照射する方法等、通常のポリマー合成に用いる方法を使用することができる。

5 両親媒性化合物とモノマーとの溶液における両親媒性化合物の濃度は、5～50 mMであるのが好ましく、特に10～20 mMであるのが好ましい。またモノマーの濃度は、両親媒性化合物 1 molに対して、0.5～50 molであるのが好ましく、例えば 1 molであるのが好ましい。

10 モノマーの重合反応は、両親媒性化合物とモノマーとの分子レベルの自己組織体の相転移温度未満の温度で行うのが好ましく、通常50～80℃程度でよい。例えば、両親媒性化合物として式 (IV) の化合物と、モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを用いる場合、重合温度は63.5℃未満であるのが好ましい。重合温度が分子レベルの自己組織体の相転移温度以上となると、分子レベルの自己組織体の凝集及び沈殿が起こり、ファイバー構造を有する分子配向性ポリマーゲルを得ることができない。

15 [4] 分子配向性ポリマーキャストフィルムの製造方法

(1) 第一の製造方法

自己組織性を有する両親媒性化合物と、それと相互作用するモノマーとを水又は有機溶媒中で混合し、得られた溶液をガラス板等の基板にキャストイングし、溶液を乾燥させた後、重合開始剤を含有する溶液に浸漬することによりモノマーを重合し、分子配向性ポリマーキャストフィルムを形成する。溶液中の分子レベルの自己組織体の自己組織性を維持するために、基板上にキャストした溶液を室温に放置するか僅かに加熱することにより、溶媒を徐々に気化させるのが好ましい。モノマーの重合条件は、分子配向性ポリマーゲルの場合と同じでよい。

(2) 第二の製造方法

25 自己組織性を有する両親媒性化合物の溶液を調製し、電極上にキャストイングし、乾燥させてキャストフィルムを形成する。両親媒性化合物溶液の濃度は5～50 mMであるのが好ましく、10～20 mMであるのがより好ましい。キャストフィルムの膜厚は後述する通電工程において作用極になればよく、特に限定されないが、一般的には50～1000 nm程度である。

チオフェン及び／又はチオフェン誘導体であるモノマーの溶液を調製する。モノマー溶液の濃度は、両親媒性化合物 1 mol に対して 100～2000 mol であるのが好ましい。溶媒としてはアセトニトリル、水等が好ましい。モノマー溶液には、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウム
 5 パークロレイト等の支持電解質を溶解しておくのが好ましい。

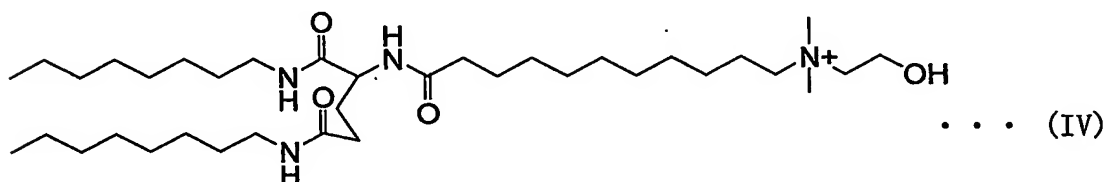
電極上のキャストフィルムをモノマー溶液中に入れ、電極（キャストフィルム）が陽極となるように通電する。陰極としては白金電極、参照電極としては Ag/AgCl 等が好ましい。印加電圧は、モノマーの電解重合が起こる電位以上であればよい。

また電解重合は、定電位電解、定電流電解、あるいは電位を変化させながらサイ
 10 クリックボルタンメトリー(CV)測定と同時に行っても良い。定電位電解の場合、印可電圧は約 +800 mV～+2000 mV が好ましい。サイクリックボルタンメトリーの電位は、約 -1000 mV～+2000 mV の範囲とするのが好ましく、また掃印速度は約 10～500 mV/秒が好ましい。電圧の印加により溶液中のモノマーはキャストフィルム上及び／又はキャストフィルム中で電解重合し、分子配向性ポリマ
 15 ーキャストフィルムが形成される。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

実施例 1

20 20 mM の下記式(IV)：



により表される化合物を含有する水溶液 2 mL と、20 mM の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを含有する水溶液 2 mL とを混合し、分子レベルの自己組織体を形成した。得られた分子レベルの自己組織体を同定するた
 25 めに、¹H-NMR を測定した（分解能：600 MHz、化合物：式(IV)の両親媒性化合物及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、溶媒：d-メタ

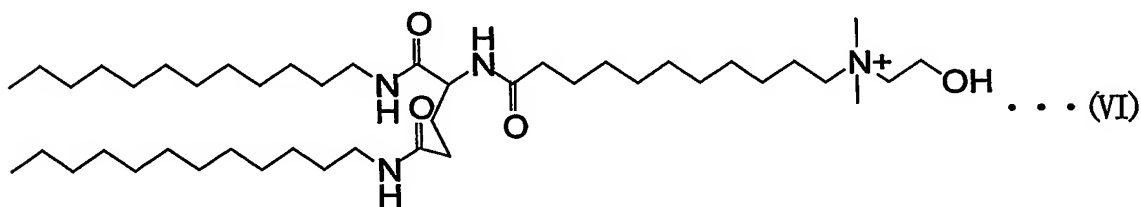
ノール、測定温度：25℃)。結果を図1に示す。また上記分子レベルの自己組織体の一部を採取し、1 mMに希釈した後、透過型電子顕微鏡で観察した。得られた透過型電子顕微写真を図2に示す。

得られた分子レベルの自己組織体に、重合開始剤として5 mMの過硫酸カリウムを含有する水溶液を添加し、分子レベルの自己組織体の相転移温度（63.5℃）未満の50℃で12時間放置した。得られた重合体を同定するために、¹H-NMRを測定した。結果を図3に示す。¹H-NMRの測定条件は重合前のものと同じである。また上記重合体の一部を採取し、1 mMに希釈した後、透過型電子顕微鏡で観察した。得られた透過型電子顕微鏡写真を図4に示す。

- 10 図1及び3の¹H-NMRのチャートより、重合開始剤添加前の分子レベルの自己組織体にみられた2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のビニルプロトン由来のピーク（5.5～6.5 ppm）が、重合開始剤添加後にはほぼ消失していることが確認できた。また図2及び4の透過型電子顕微鏡写真より、重合開始剤添加前と同様に、重合開始剤添加後も直径10～45 nmのファイバー状会合体が束な
- 15 って網目構造を有していることが分かった。これらの結果から、重合体は高い分子配向性を有するポリマーゲルであることが確認できた。

実施例2

20 mMの下記式(VI)：



20

により表される化合物と、20 mMの3-チオフエン酢酸とをクロロホルムに溶解し、得られた溶液をガラス基板にキャストした後、室温で乾燥して白色のキャストフィルムを作製した。この白色フィルムを、重合開始剤として50 mMのFeCl₃を含むジエチルエーテル溶液に約1時間浸漬して、3-チオフエン酢酸を重合させ、

25 黒色のフィルムを得た。この黒色フィルムをイオン交換水で洗浄すると、茶褐色のキャストポリマーフィルムになった。茶褐色のキャストポリマーフィルムの一

部を採取し、その断面を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。図5より、キャストポリマーフィルムの断面は層状構造であることが確認された。

5 実施例 3

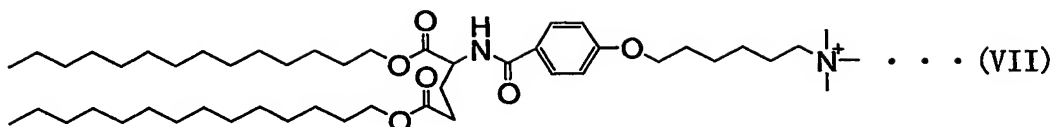
式(VI)の化合物と、3-チオフェン酢酸とをそれぞれアセトニトリルに溶解して濃度 20 mM の溶液とし、各溶液を 0.25 mL ずつ採取して混合し、加熱することにより分子レベルの自己組織体溶液を調製した。この分子レベルの自己組織体溶液を 1.0 cm × 3.0 cm のガラス基板上の ITO 膜（表面抵抗：60 Ω）上にキャスト
10 イングしたところ、ゲルが生成した。このゲルが付着した基板をシャーレ中に静置し、FeCl₃ のアセトニトリル溶液（100 mM）5 mL をシャーレに入れてゲルを浸した。FeCl₃ のアセトニトリル溶液に浸漬したゲル中で、3-チオフェン酢酸が重合するとともに、ゲル中の化合物(VI)及び未反応モノマーは溶液中に溶出した。その結果、基板上のゲルは赤色のポリ 3-チオフェン酢酸からなるキャストポリマ
15 ーフィルムになった。

ガラス基板の ITO 膜上のキャストポリマーフィルムを減圧乾燥した。得られた試料に白金を蒸着した後、その断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図6及び図7に示すように無定形でフィルム状のポリ 3-チオフェン酢酸のキャスト
ポリマーゲルが付着していることが分かった。

20 ITO 膜を陽極とし、白金電極を陰極とし、Ag/AgCl を参照電極として、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート（濃度 0.1 M）を含むアセトニトリル溶液中で、キャストポリマーフィルムの酸化還元特性をサイクリックボルタ
ンメトリー (CV) 測定（印加電圧：+1800 mV～-1000 mV、掃引速度：100 mV/s、5 サイクル）により調べた。得られた C-V 曲線を図8に示す。ポリ 3-チオフェン
25 酢酸に由来する可逆的な酸化還元波が観測された（還元波：-340 mV、-740 mV、酸化波：+1300 mV、+1700 mV）。この結果から、本実施例のポリ 3-チオフェンからなる分子配向性キャストポリマーフィルムは、良好な酸化還元特性を有することが分かった。

実施例 4

下記式(VII) :

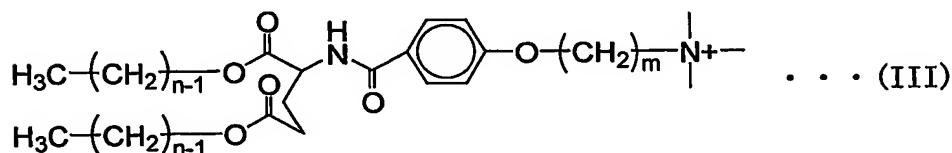


- 5 により表される化合物の 10 mM 水溶液 (0.5 mL) を 1.0 cm × 3.0 cm のガラス基板上の ITO 膜 (表面抵抗 : 60 Ω) 上にキャストイングし、室温で乾燥してキャストフィルムを作製した。

- ITO 膜を陽極とし、白金電極を陰極とし、Ag/AgCl を参照電極として、モノマーとして 3,4-エチレンジオキシチオフエン (濃度 20 M)、及び支持電解質として
- 10 テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (濃度 0.1 M) を含むアセトニトリル溶液中で、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定 (印加電圧 : +1600 mV ~ -900 mV、掃引速度 : 100 mV/s、3 サイクル) を行った。その結果、3,4-エチレンジオキシチオフエンの電解重合が進行し、図 9 に示すように、実施例 2 と同様の黒色の分子配向性ポリマーキャストフィルムが形成された。得られた C-V 曲線を図 10 に示す。図 10 から電解重合に伴うポリマーの酸化ピーク (+200 mV) 及び還元ピーク (-570 mV) の増加が観察され、本実施例の分子配向性ポリマーキャストフィルムは良好な酸化還元特性を有することが分かった。
- 15

比較例 1

- 20 10 mM の下記式(III) :



により表される化合物を含有する水溶液 1.5 mL と、10 mM のポリ (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム) (Sigma-Aldrich Company 製) を含有する水溶液 1.5 mL とを 25°C で混合すると、直ちに凝集及び沈殿が起こった。

産業上の利用の可能性

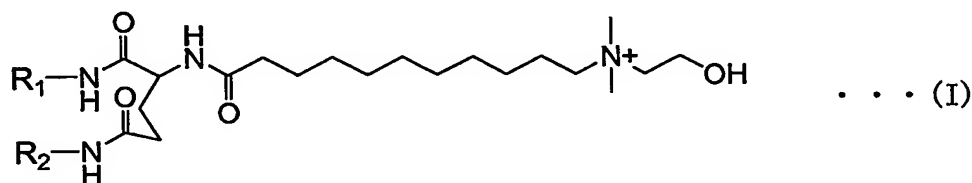
- 上記の通り、本発明の分子配向性ポリマーゲル及び分子配向性ポリマーキャストフィルムは優れた機械的強度とともに、優れた分子配向性、高い電気伝導度及び良好な酸化還元特性を有する。そのため、本発明の分子配向性ポリマーゲルは、
- 5 アクチュエータ等への応用が期待できる。また本発明の分子配向性ポリマーキャストフィルムは電極上に形成することにより薄型表示素子等への応用が期待できる。

請求の範囲

1. 自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、前記モノマーを重合してなることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

2. 請求項 1 に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記両親媒性化合物が炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

3. 請求項 2 に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記カチオンは下記一般式(I)：



(ただし、 R_1 及び R_2 は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)により表されることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

4. 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記モノマーがアニオン性モノマーであることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

5. 請求項 4 に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記アニオン性モノマーがスルホン酸基を有することを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

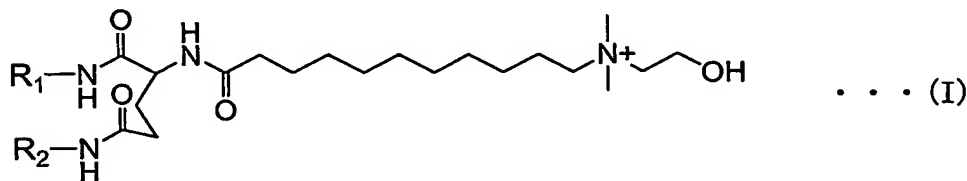
6. 請求項 5 に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記アニオン性モノマーが 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

7. 請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記両親媒性化合物の直鎖型又は分岐型アルキル基の炭素数が 10 以下であることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

8. 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前

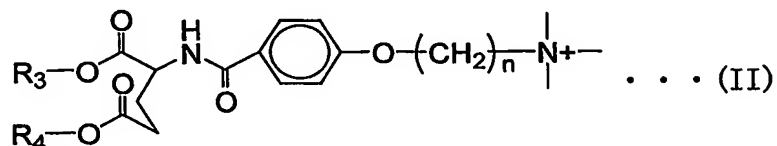
記モノマーがチオフェン及び／又はチオフェン誘導体、あるいはピロール及び／又はピロール誘導体であることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

9. 請求項8に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記チオフェン誘導体が3-チオフェンカルボン酸、3-チオフェン酢酸、3-チオフェンエタノール、
 5 3,4-エチレンジオキシチオフェン及びビスチオフェンからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記ピロール誘導体が3-ピロールカルボン酸又は3-ピロール酢酸であることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。
10. 自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとの溶液をキャストリングした後、前記モノマーを重合してなることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。
11. 自己組織性を有する両親媒性化合物の溶液を電極上にキャストリングした後、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体であるモノマー、あるいはピロール及び／又はピロール誘導体であるモノマーを含む溶液中で前記電極に通電することにより、前記モノマーを電解重合してなることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。
 15
12. 請求項10又は11に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記両親媒性化合物が炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。
13. 請求項12に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記
 20 カチオンは下記一般式(I)：



(ただし、R₁及びR₂は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)により表されることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。

14. 請求項12に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記カチオンは下記一般式(II)：



5 (ただし、 R_3 及び R_4 は炭素数20以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良く、 n は2～12の整数を示す。)により表されることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。

15. 請求項10、12～14のいずれかに記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記モノマーがチオフエン及び／又はチオフエン誘導体、ピロール及び／又はピロール誘導体、又は前記チオフエン誘導体及び前記ピロール誘導体以外のアニオン性モノマーであることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。

16. 請求項15に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記チオフエン誘導体以外の前記アニオン性モノマーが2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。

17. 請求項15に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムにおいて、前記チオフエン誘導体が3-チオフエンカルボン酸、3-チオフエン酢酸、3-チオフエンエタノール、3,4-エチレンジオキシチオフエン及びビスチオフエンからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記ピロール誘導体が3-ピロールカルボン酸又は3-ピロール酢酸であることを特徴とする分子配向性ポリマーキャストフィルム。

18. 請求項1～9のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルを製造する方法であって、前記両親媒性化合物と前記モノマーとを混合して両者を自己組織化させた後、前記モノマーを重合することを特徴とする方法。

19. 請求項18に記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記モノマーの重合反応を前記両親媒性化合物と前記モノマーとの分子レベルの自己組織体の相転移温度未満の温度で行うことを特徴とする方法。

20. 請求項10～17のいずれかに記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムを製造する方法であって、前記両親媒性化合物と前記モノマーとの溶液を調製し、前記溶液をキャストニングした後、前記モノマーを重合することを特徴とする方法。
- 5 21. 請求項10～17のいずれかに記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムを製造する方法であって、前記両親媒性化合物の溶液を調製し、前記溶液を電極上にキャストニングし、乾燥して前記両親媒性化合物のフィルムとした後、前記モノマーを含有する溶液中に浸漬し、前記電極に通電することにより、前記モノマーを電解重合することを特徴とする方法。
- 10 22. 請求項20又は21に記載の分子配向性ポリマーキャストフィルムの製造方法において、前記モノマーの重合反応を前記両親媒性化合物と前記モノマーとの分子レベルの自己組織体の相転移温度未満の温度で行うことを特徴とする方法。

図1

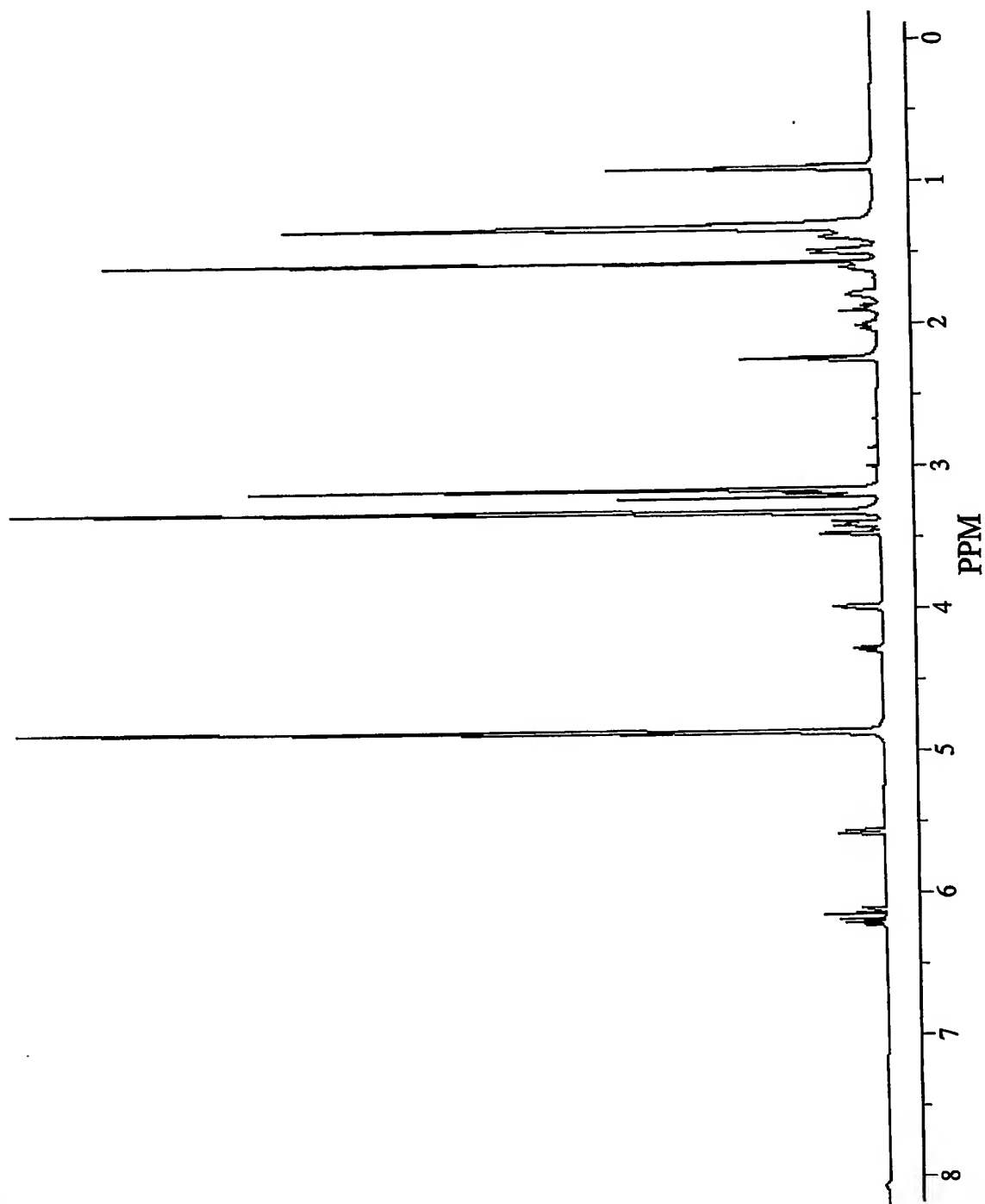


図2

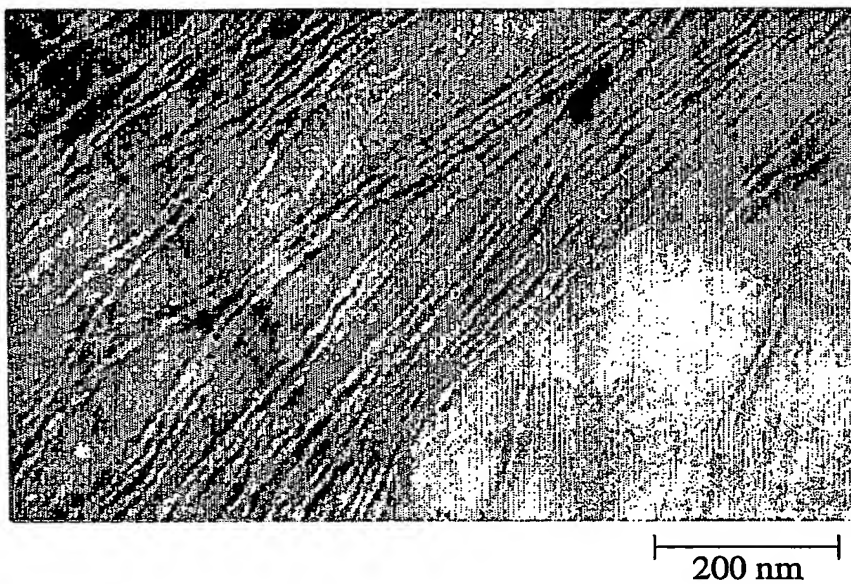


図3

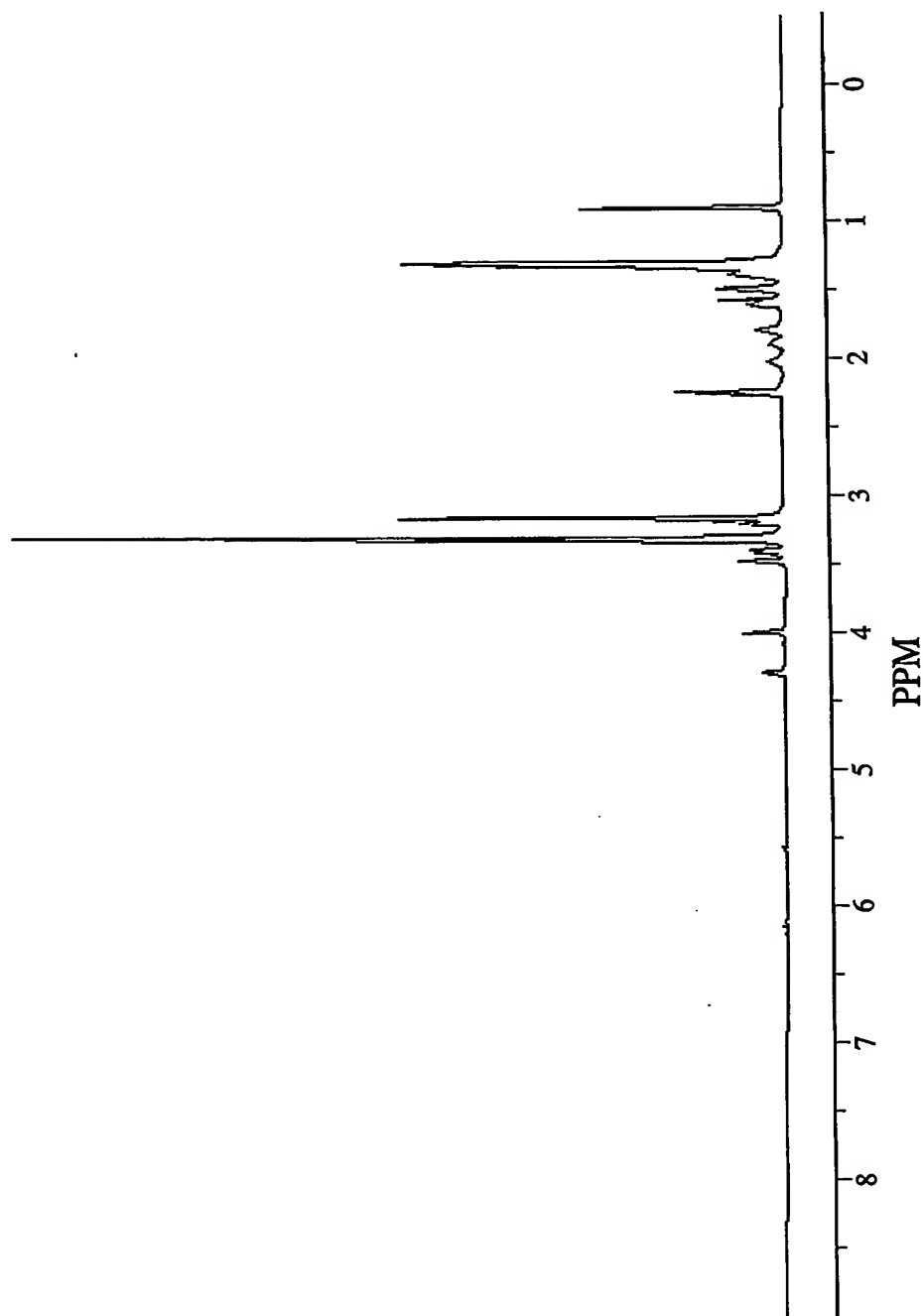


図4



図5

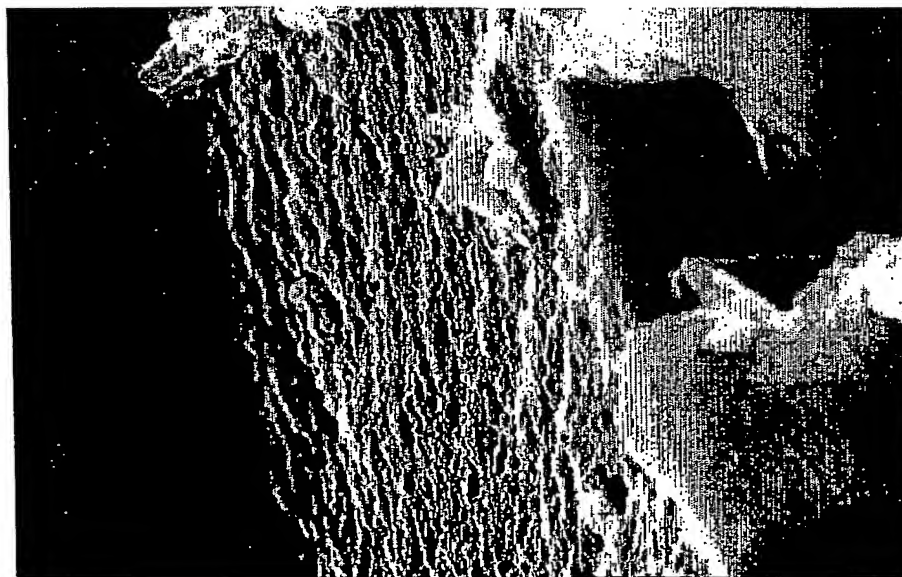


図6

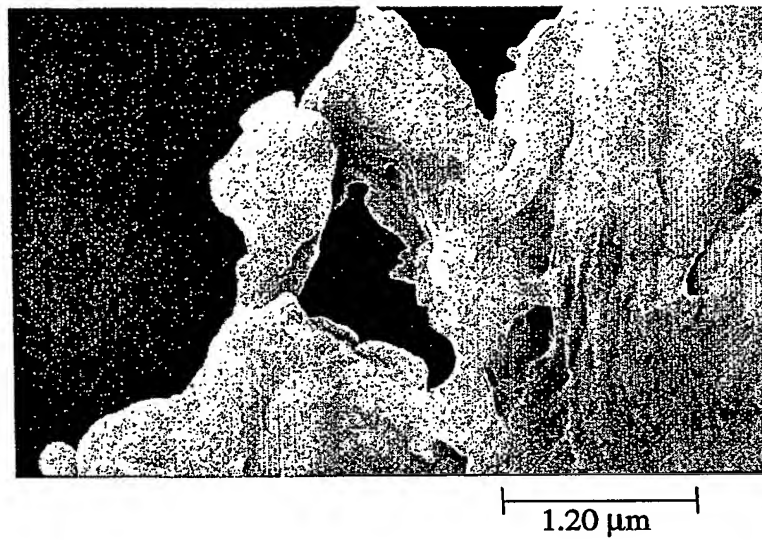


図7

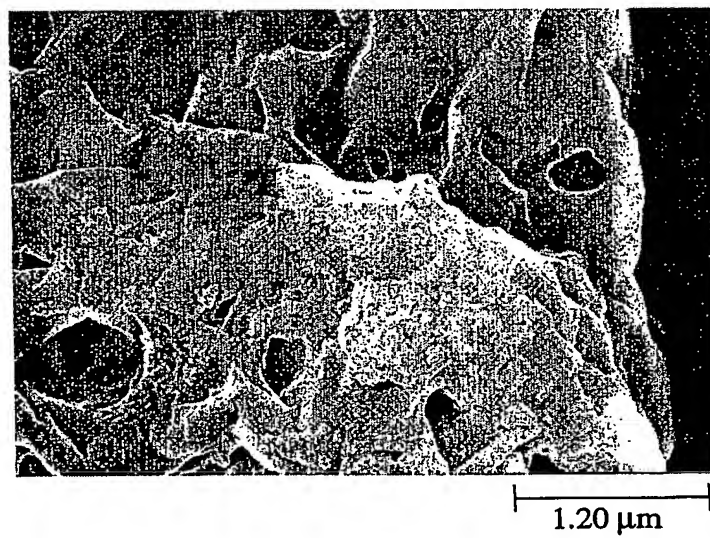


図8

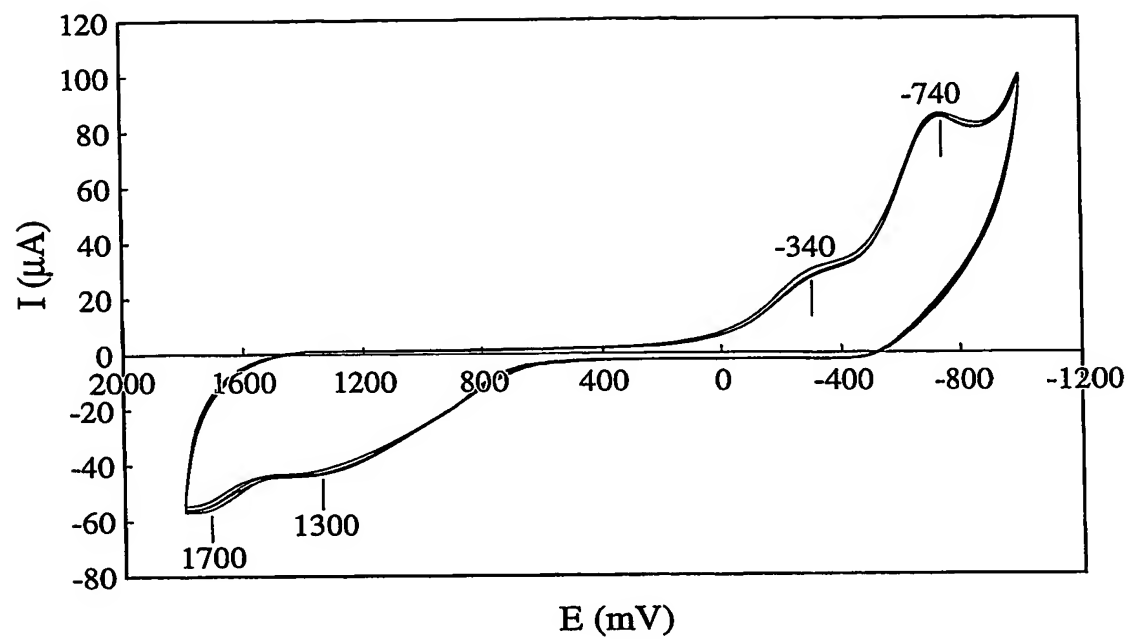


図9

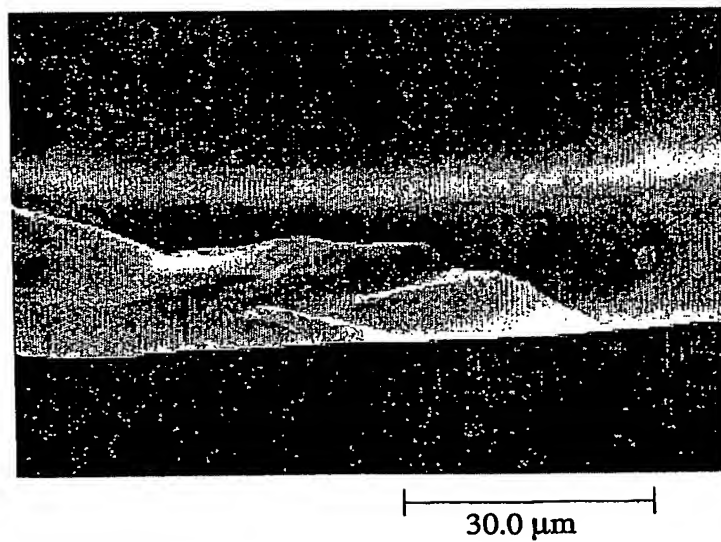
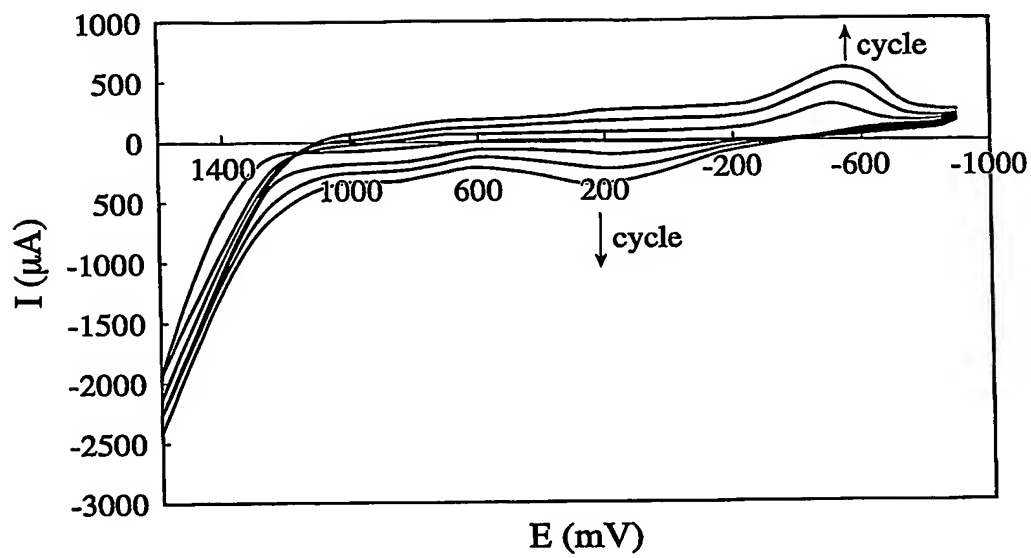


図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F20/58, C08F2/44, C08G61/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F20/58, C08F2/44, C08G61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CA(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-238029 A (Shingijutsu Kaihatsu Jigyodan), 20 September, 1990 (20.09.90), Full text (Family: none)	1, 2, 7, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22
A	JP 6-263874 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 September, 1994 (20.09.94), Full text (Family: none)	1-22
A	JP 2-308811 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 December, 1990 (21.12.90), Full text (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2003 (02.10.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-5887 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-22
A	JP 9-299868 A (Tokuyama Corp.), 25 November, 1997 (25.11.97), Full text (Family: none)	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10068

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1 to 22 resides in "the self-organization of a self-organizing amphiphilic compound with a monomer interacting with this amphiphilic compound followed by the polymerization of the monomer". As the results of the international search, it is found out this matter is not novel. Since there is no other matter common to claims 1 to 22 which is recognized as a special technical feature, claims 1 to 22 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F20/58, C08F2/44, C08G61/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F20/58, C08F2/44, C08G61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-238029 A (新技術開発事業団) 1990. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22
A	JP 6-263874 A (本田技研工業株式会社) 1994. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2-308811 A (三菱重工業株式会社) 1990. 12. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-5887 A (財団法人川村理化学研究所) 2002. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-22
A	J P 9-299868 A (株式会社トクヤマ) 1997. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-22

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-22に共通する事項は、「自己組織性を有する両親媒性化合物と両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化した後、モノマーを重合させること」にあるものと認められるところ、国際調査の結果、これが新規な事項でないことが明らかとなった。また、請求の範囲1-22には、他に特別な技術的特徴と認められる共通の事項は存在しない。よって、請求の範囲1-22は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.